

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $Pd_n@C_{60}$ , $n=1, \dots, 4$ , МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Е.Г. Гальперн, научный сотрудник, И.В. Станкевич, ведущий научный  
сотрудник, \*М.И. Скворцова, доцент

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

\*кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: skvorivan@mail.ru

**М**етодом квантовой химии (DFT/PBE) проведено исследование геометрии, электронного строения и стабильности эндоэдральных комплексов  $Pd_n@C_{60}$ ,  $n=1, \dots, 4$ . В качестве меры стабильности этих соединений использованы теплоты  $\Delta H_f$  образования этих комплексов из  $C_{60}$  и  $n$  атомов Pd. В частности, установлено, что образование комплексов  $Pd_n@C_{60}$  при  $n=1, 2, 3$  энергетически выгодно, а при  $n=4$  эта реакция носит эндотермический характер.

The geometry, electronic structure and stability of endohedral complexes  $Pd_n@C_{60}$ ,  $n=1, \dots, 4$ , were investigated by a quantum chemistry method (DFT/PBE). The heat of formation  $\Delta H_f$  of a complex consisting of  $C_{60}$  and  $n$  Pd atoms was used as a measure of complex stability. In particular, it was established that this reaction is exothermal for  $n=1-3$  and endothermal for  $n=4$ .

**Ключевые слова:** фуллерены, палладий, эндоэдральные комплексы, квантовая химия, DFT/PBE-метод, функционал электронной плотности, сродство к электрону, заряды на атомах.

**Key words:** fullerenes, palladium, endohedral complexes, quantum chemistry, DFT/PBE method, electron density functional, affinity to electron, atom charges.

### Введение

Компьютерное построение моделей новых молекулярных соединений и прогнозирование их свойств являются актуальными задачами современной теоретической химии.

Хорошо известно, что атомы таких переходных элементов как, например, палладия Pd, платины Pt и др. образуют комплексы, проявляющие каталитическую активность в реакциях с молекулярным водородом (например, при гидрировании ненасыщенных углеводородов, фуллеренов и др. [1–3]). Среди этих систем наиболее изучены комплексы палладия. Недавно были синтезированы комплексы Pd с фуллереном  $C_{60}$ , а также с углеродными нанотрубками (Pd/УНТ) [4, 5]. Эти комплексы проявляют достаточно высокую каталитическую активность при гидрировании дифенилацетилена, в реакции Сузуки (описывающей взаимодействие арилборных кислот с арилгалогенидами), в реакции Хека (описывающей арилирование олефинов) и в некоторых других органических реакциях. Предполагается [1,2], что комплексы Pd с фуллереном  $C_{60}$  имеют полимерную структуру, состоящую из чередующихся атомов Pd и фуллеренов, связанных с атомами Pd связями  $\eta^2$ -типа. При увеличении доли атомов Pd могут образовываться трехмерные сети  $Pd_3C_{60}$ , имеющие упорядоченную структуру объемно-центрированного типа с параметром решетки  $a=11.3$  Å [2]. Каждая молекула  $C_{60}$  расположена в центре октаэдра из атомов Pd, а каждый атом Pd соседствует с двумя молекулами фуллерена.

Расстояние от Pd до ближайшего атома углерода фуллерена составляет 2.27 Å. Отметим, что длина связи Pd–Pd в димере  $Pd_2$  составляет 2.57 Å.

Фуллерены с адсорбированными атомами Pd изучались в ряде работ [6–10]. Так, в статье [9] в рамках теории DFT исследовались экзоэдральные комплексы  $Pd_nC_{60}$ ,  $n=1, \dots, 6$ . Показано, что энергия связи Pd– $C_{60}$  в таких системах лежит в пределах 132.4–134.1 кДж/моль и практически не зависит от числа адсорбированных атомов Pd. В этой же работе рассматривалась адсорбция димера  $Pd_2$  на  $C_{60}$ . Показано, что энергия связи  $Pd_2C_{60}$  для наиболее стабильной структуры составляет 145.0 кДж/моль. Сделан вывод о том, что атомы Pd и комплексы  $Pd_2C_{60}$  могут существовать в равновесии.

Наряду с упомянутой выше структурой  $Pd_3C_{60}$  в литературе описан ряд структур  $Pd_xC_{60}$  с различными значениями  $x$  [6, 8]. Возникает естественный вопрос о природе и структуре комплексов вида  $Pd_x(C_{60})_y$ . В работах [10,11] нами проведено теоретическое исследование структуры и электронного строения следующих комплексов:  $Pd(C_{60})_2$ ,  $Pd_2(C_{60})_2$ ,  $Pd_3(C_{60})_2$ ,  $Pd_6(C_{60})_3$ ,  $[Pd_3C_{60}]_n$ . Эти комплексы имеют полисэндвичевую структуру. Кластеры палладия  $Pd_n$  располагаются в областях между фуллеренами. Рассчитана равновесная геометрия этих систем, оценена их стабильность. Отметим, что комплекс  $[Pd_3C_{60}]_n$  имеет квазиодномерную полимерную структуру.

Одним из интересных и перспективных классов соединений, пока еще не синтезированных, являются эндоэдральные комплексы

$\text{Pd}_n@C_{60}$  фуллерена  $C_{60}$  и  $n$  атомов палладия Pd ( $n=1, 2, \dots$ ), расположенными внутри фуллерена.

На рис.1 приведены примеры таких соединений при  $n=1, \dots, 4$ .

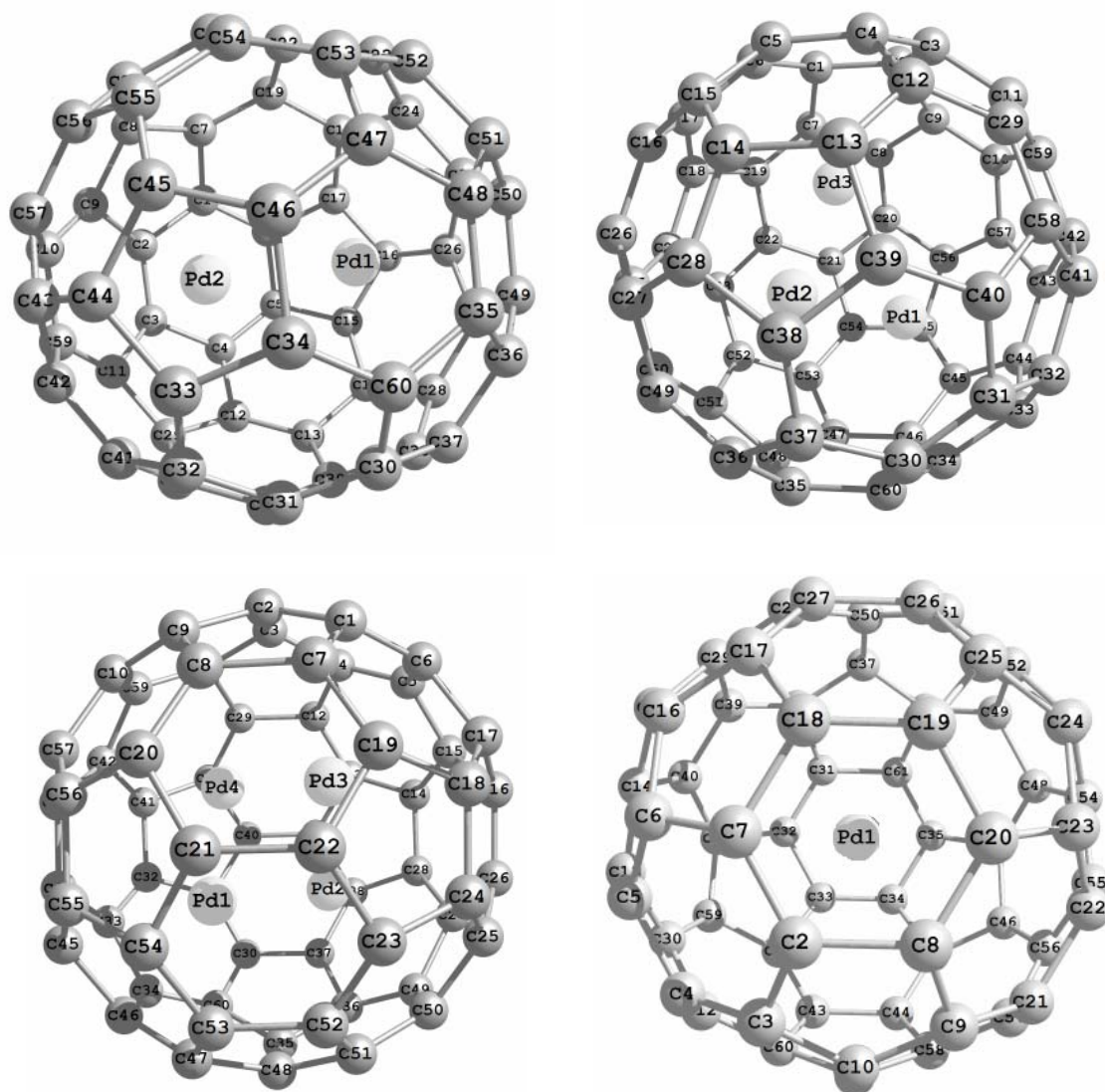


Рис. 1. Структуры эндоэдральных комплексов  $\text{Pd}_n@C_{60}$ ,  $n=1, \dots, 4$ .

В настоящей статье сообщается о результатах исследования методами квантовой химии структуры, электронного строения и стабильности эндоэдральных комплексов  $\text{Pd}_n@C_{60}$  для  $n=1, \dots, 4$ .

#### Методика расчета

Моделирование структуры исследуемых комплексов проводилось сначала методом молекулярной механики. Затем геометрические параметры уточнялись методом MNDO/PM3. На последнем этапе методом теории функционала электронной плотности в приближении DFT/PBE [12] по программе Д.Н. Лайкова «PRIRODA» [13] определялись оптимизированные по энергии структуры комплексов; для этих молекулярных систем вычислялись их электронные характеристики и распределения эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек определялся на основании

анализа собственных чисел соответствующих гессианов. Расчеты проводились в 3z-базисе для атомов палладия и 2z-базисе для атомов углерода.

#### Результаты и их обсуждение

Полученные результаты частично приведены в таблице.

В случае  $n=1$  варьировалась только геометрия фуллерена  $C_{60}$ . Атом Pd помещался в центр икосаэдра.

В случае  $n=2$  обнаружено два локальных минимума полной энергии. В одном из них атомы Pd образуют димер  $\text{Pd}_2$  с длиной связи, равной 2.365 Å. Атомы этого димера (5,5-димер) координируются по  $\pi$ -типу с двумя противоположными пентагонами фуллерена  $C_{60}$ . В другом изомере (6,6-димере) в димере  $\text{Pd}_2$  с длиной связи 2.38 Å реализуется связывание атомов Pd по  $\pi$ -типу с атомами двух противоположных шестичленных циклов фуллерена  $C_{60}$ .

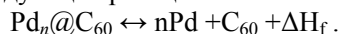
Таблица. Основные энергетические и зарядовые характеристики эндоэдральных комплексов  $\text{Pd}_n@C_{60}$ . Обозначения:  $E(M)$  – полная энергия комплекса  $M$ ;  $\mu$  – мультиплетность;  $E(M^\pm)$  – полные энергии катиона и аниона комплекса  $M$  (в а.е.);  $E(\text{ВЗМО})$  и  $E(\text{НВМО})$  – энергии верхней занятой и нижней вакантной МО (в а.е.);  $q(C_{60})$  и  $q(\text{Pd})$  – среднее значение эффективного заряда на  $C_{60}$  и на  $\text{Pd}$  (в а.е.);  $EA$  и  $*EA$  – сродство к электрону (в эВ).

Характеристика	$\text{Pd}@C_{60}$	$\text{Pd}_2-(5,5)@C_{60}$	$\text{Pd}_2-(6,6)@C_{60}$	$\text{Pd}_3@C_{60}$	$\text{Pd}_4@C_{60}$
$E(M)$ ; $\mu = 1$	-7223.580	-12163.336	-12163.337	-17103.067	-22042.785
$E(M^{-1})$ ; $\mu = 2$	-7223.704	-12163.459	-12163.458	-17103.193	-22042.915
$E(M^{+1})$ ; $\mu = 2$	-7223.293	-12163.077	-12163.071	-17102.803	-22042.533
$E(\text{ВЗМО})$	-0.184	-0.191	-0.191	-0.201	-0.193
$E(\text{НВМО})$	-0.182	-0.179	-0.179	-0.188	-0.191
$EA$	3.386	3.348	3.297	3.446	3.530
$*EA$	4.950	4.868	4.870	5.110	5.180
$q(\text{Pd})$	0.926	2.485	2.485	3.547	3.940
$q(C_{60})$	-0.926	-2.485	-2.485	-3.547	-3.940

В случае  $n=3$  атомы  $\text{Pd}$  образуют тример с длинами связей  $\text{Pd-Pd}$ , близкими к 2.38 Å.

В случае  $n=4$  четыре атома  $\text{Pd}$  образуют внутри  $C_{60}$  структуру, близкую к тетраэдру, с длинами связей  $\text{Pd-Pd}$ , лежащими в интервале 2.42-2.55 Å. Каждый атом  $\text{Pd}$  находится в вершине пирамиды, опирающейся на ближайшее шестичленное кольцо. Длины связей  $\text{Pd}$  с атомами  $C$  лежат в интервале 2.28–2.42 Å, а длины связей  $C-C$  – в интервале 1.45–1.50 Å.

В качестве меры относительной стабильности исследуемых соединений использовались теплоты  $\Delta H_f$  образования комплексов из фрагментов  $n\text{Pd}$  и  $C_{60}$  в соответствии со следующей реакцией:



Установлено, что при  $n=1,2,3$  вышеуказанные реакции экзотермические, т.е. являются энергетически «выгодными», из чего следует принципиальная возможность существования таких комплексов, а также их стабильность. При  $n=4$  соответствующая реакция эндотермическая, т.е. образование комплекса  $\text{Pd}_4@C_{60}$  энергетически «невыгодно». Однако анализ частот гармонических колебаний показал, что структуре комплекса  $\text{Pd}_4@C_{60}$  (так же, как и системам при  $n=1,2,3$ ) соответствуют локальные минимумы энергии. Следовательно,  $\text{Pd}_4@C_{60}$  тоже может существовать, но нестабилен. Эффективные заряды на атомах  $\text{Pd}$  положительны, и их среднее значение увеличивается с ростом числа атомов  $\text{Pd}$ . На фрагментах  $C_{60}$  заряды отрицательные. Отсюда следует, что эти комплексы

будут притягивать к себе катионы, что может привести к образованию стабильных соединений нового типа, содержащими наряду с эндоэдральными экзоэдральными фрагментами. Другой важной характеристикой химического соединения является его сродство к электрону, показывающее, насколько легко будет происходить присоединение дополнительного электрона к молекуле с образованием аниона. Сродство к электрону оценивалось двумя способами: по энергии НВМО ( $*EA = -E(\text{НВМО})$ ) и по разности энергий аниона и исходной молекулы ( $EA = E(M^{-1}) - E(M)$ ). Расчеты показали, что все исследованные соединения имеют высокое сродство к электрону, причем наибольшее значение характеристики  $EA$  – у комплекса  $\text{Pd}_4@C_{60}$ :  $EA = 3.53$  эВ. Для сравнения укажем, что у фуллерена  $C_{60}$  экспериментальное значение сродства к электрону равно 2.66 эВ.

### Заключение

Таким образом, из результатов наших расчетов следует принципиальная возможность существования кластеров  $(\text{Pd})_n$ ,  $n=1,2,3,4$ , расположенных внутри фуллерена  $C_{60}$ . Показано, что исследованные системы  $\text{Pd}_n@C_{60}$  характеризуются высокими акцепторными свойствами и могут быть использованы в качестве элементов солнечных батарей.

Авторы выражают благодарность Л.А. Чернозатонскому и В.И. Соколову за обсуждение полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Багатурьянц А.А. Квантовая химия металлокомплексного катализа // Кинетика и катализ. Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР. – М.: ВИНТИ. 1985. Т. 14. С. 3–141.
2. Иванова В.Н. Металлофуллерены  $M_nC_{60}$  переходного ряда: получение, строение, свойства // Журн. структурной химии. 2000. Т. 41. № 1. С. 164–181.
3. Соколов В.И. Фуллерены как лиганды нового типа для переходных металлов // Координационная химия. 2007. Т. 33. № 10. С. 723–737.
4. Соколов В.И., Бумагин Н.А., Раков Э.Г., Аношкин И.В., Виноградов М.Г. Новый метод получения палладиевого катализатора, нанесенного на углеродные нанотрубки, и его активность в некоторых органических реакциях // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 9-10. С. 58–62.
5. Starodubtseva E.V., Vinogradov M.G., Turova O.V., Bumagin N.A., Rakov E.G., Sokolov V.I. Palladium(0) supported on carbon nanotubes as an efficient catalyst of the C–C bond hydrogenation // Catalysis Comm. 2009. V. 10. P. 1441–1442.
6. Nagashima H., Nakaoka A., Saito Y., Kato M., Kawanishi T., Itoch K.  $C_{60}Pd_n$ : the first organometallic polymer of buckminsterfullerene // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 377–379.
7. Ivanova V.N., Sheludyakova L.A. Infrared study of palladium- $C_{60}$  compounds // Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC-95: Abstracts of the II Int. Workshop, St. Petersburg, 19–24 June 1995. – St. Petersburg, 1995. P. 161.
8. Nagashima H., Nakaoka A., Tajima S., Saito K., Itoch K. Catalytic hydrogenation of olefins and acetylenes over  $C_{60}Pd_n$  // Chem. Lett. 1992. V. 21. P. 1361–1364.
9. Loboda O., Jensen V.R., Borve K.J. Multiple additions of palladium to  $C_{60}$  // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. № 2-3. P. 365–371.
10. Гальперин Е.Г., Станкевич И.В. Моделирование структуры и электронного строения комплексов  $Pd_n(C_{60})_m$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 2. С. 410–414.
11. Gal'perin E.G., Stankevich I.V. Complexes  $Pd_n(C_{60})_m$ : Computer modeling of structure and prediction of electron properties // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2010. V. 16. P. 450–454.
12. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
13. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804–810.